

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-65500

(43)公開日 平成6年(1994)3月8日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 77/00	L Q V	9286-4 J		
C 0 8 K 3/00	K K Q	7242-4 J		
3/10	K K Q	7242-4 J		
7/04	K L C	7242-4 J		
C 0 8 L 51/08	L L T	7142-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-222851

(22)出願日 平成4年(1992)8月21日

(71)出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72)発明者 渡辺 宣義

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三  
菱瓦斯化学株式会社プラスチックセンタ  
ー内

(72)発明者 山宮 和夫

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三  
菱瓦斯化学株式会社プラスチックセンタ  
ー内

(54)【発明の名称】 ポリアミド樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 本発明の目的は、ランプ点灯時の発熱に対する耐熱性、高温での剛性、成形品表面の鮮映性、アルミ蒸着性、プライマー塗料との密着性に優れた成形用ポリアミド樹脂組成物で自動車ランプリフレクターに好適に使用しうる材料を提供することにある。

【構成】 ポリアミド樹脂と変性ポリフェニレンエーテル樹脂からなる樹脂組成物(A)に、平均繊維径が10μm以下の繊維状無機フィラー(B)、平均粒径が10μm以下の粉状無機フィラー(C)、エポキシ樹脂

(D)、銅化合物(E)及び/または粉末状フェノール樹脂(F)を一定割合配合してなるポリアミド樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリアミド樹脂 50～95 重量%と不飽和カルボン酸もしくはその無水物で変性したポリフェニレンエーテル樹脂 50～5 重量%からなる樹脂組成物

(A) 100 重量部に対して、平均繊維径が 10  $\mu$ m 以下の繊維状無機フィラー (B) を 5～60 重量部、平均粒径が 10  $\mu$ m 以下の粉状無機フィラー (C) を 20～180 重量部、エポキシ樹脂 (D) を 0.5～6 重量部配合し、更に銅化合物 (E) を 0.1～6 重量部及び／または粉末状フェノール樹脂 (F) を 0.5～20 重量部配合してなるポリアミド樹脂組成物。

【請求項 2】 ポリアミド樹脂が、キシリレンジアミンと炭素数 6～12 の  $\alpha$ ,  $\omega$ -直鎖脂肪族二塩基酸から得られたポリアミド樹脂である請求項 1 に記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項 3】 ポリアミド樹脂が、キシリレンジアミンと炭素数 6～12 の  $\alpha$ ,  $\omega$ -直鎖脂肪族二塩基酸から得られたポリアミド樹脂 60～99 重量%とポリアミド 66 40～1 重量%からなる混合ポリアミド樹脂である請求項 1 に記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項 4】 キシリレンジアミンがメタキシリレンジアミン 60%以上、パラキシリレンジアミン 40%以下のジアミン混合物である請求項 2 および 3 に記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項 5】 繊維状無機フィラー (B) が、ガラス繊維、チタン酸カリウムウイスカ、ホウ酸アルミニウムウイスカ、もしくは酸化チタンウイスカから選ばれた一種以上であり、粉末状無機フィラーが (C) がマイカ、タルク、ウォラストナイト、ガラスビーズもしくは炭酸カルシウムから選ばれた一種以上である請求項 1～4 に記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項 6】 請求項 1～5 に記載したポリアミド樹脂組成物に更にハロゲン化アルカリ (G) を配合したポリアミド樹脂組成物であって、該ハロゲン化アルカリ

(G) の配合割合が、銅化合物 (E) 中の銅 100 重量部に対し、50～300 重量部であるポリアミド樹脂組成物。

【請求項 7】 銅化合物 (E) が酸化銅 (I)、ヨウ化銅から選ばれた一種以上である請求項 1～6 に記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項 8】 請求項 1～7 に記載のポリアミド樹脂組成物を使用して成形して得たランプリフレクター用成形品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、成形用ポリアミド樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、本発明は、耐熱性、剛性、成形品表面の平滑性、塗料との密着性にすぐれた成形用ポリアミド樹脂組成物に関し、具体的には自動車のヘッドランプ等のリフレクター用成形品に適したポリ

アミド樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 自動車用ヘッドランプリフレクター用材料としては、軽量化が可能であること、設計の自由度が大きいことから金属に代わって主として熱硬化性樹脂が広く用いられている。しかしながら、熱硬化性樹脂材料は、成形時に発生するランナーやスプルーなどの再利用性が悪いこと、成形品のバリ取り工程が必要であること、硬化時に発生する臭気による作業環境悪化が生ずるという欠点を有しており、上記熱硬化性樹脂材料にかわる熱可塑性樹脂材料の開発が望まれている。リフレクター用材料に要求される特性としては、ランプ点灯時の発熱に対する耐熱性、高温での剛性、成形品表面の鮮映性、アルミニウム蒸着性、プライマー塗料との密着性等が挙げられる。ポリアミド樹脂の中でもメタキシリレン基含有ポリアミド樹脂を主成分とする成形材料は、機械的強度、剛性、成形品外観に優れることから、本目的に適するが、該ランプリフレクター用材料としては、高温での剛性、耐熱性、成形品表面の鮮映性が不足しており、実用上満足するものが得られていない。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、ランプ点灯時の発熱に対する耐熱性、高温での剛性、成形品表面の鮮映性、アルミニウム蒸着性、プライマー塗料との密着性に優れた成形用ポリアミド樹脂組成物で、特に自動車ランプリフレクターに好適に使用しうる材料を提供することにある。

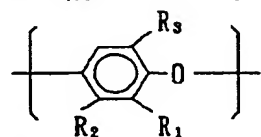
## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは鋭意検討の結果、ポリアミド樹脂に不飽和脂肪族カルボン酸もしくは、その酸無水物を反応させて得られる変性ポリフェニレンエーテル樹脂からなる樹脂組成物に一定の平均繊維径の繊維状無機フィラー、一定の粒径の粉状無機フィラー、エポキシ樹脂、更に銅化合物及び／または粉末状フェノール樹脂を特定の割合で配合してなるポリアミド樹脂組成物より得た成形物が耐熱性、高温での剛性、成形品表面の鮮映性、アルミニウム蒸着性、プライマー塗料との密着性に優れた特徴を具備しており、自動車ランプリフレクター等の成形材料として極めて有用であることを見だし、本発明に到達した。

【0005】 すなわち、本発明は、ポリアミド樹脂 50～95 重量%と、不飽和カルボン酸又はその無水物で変性したポリフェニレンエーテル樹脂 50～5 重量%からなる樹脂組成物 (A) 100 重量部に対して、平均繊維径が 10  $\mu$ m 以下の繊維状無機フィラー (B) を 5～60 重量部、平均粒径が 10  $\mu$ m 以下の粉状無機フィラー (C) を 20～180 重量部、エポキシ樹脂 (D) を 0.5～6 重量部配合し、更に銅化合物 (E) を 0.1～6 重量部及び／または粉末状フェノール樹脂 (F) を 0.5～20 重量部配合してなるポリアミド樹脂組成物

に関するものである。

【0006】本発明の樹脂組成物（A）に使用するポリアミド樹脂としては、ポリアミド46、ポリアミド6、ポリアミド66、キシリレンジアミンと炭素数6～12の $\alpha$ 、 $\omega$ -直鎖脂肪族二塩基酸から得られたポリアミド樹脂（以下、MXナイロンと記す）、芳香族ジカルボン酸、例えばテレフタル酸及び／又はイソフタル酸と脂肪族ジアミンから得られたポリアミド樹脂、およびこれらの混合物が例示できるが特にこれらに限定されるものではない。これらのポリアミド樹脂の中では成形品の物性を考慮するとMXナイロンが特に好適である。本発明で使用するMXナイロンはメタキシリレンジアミン単独または、メタキシリレンジアミン60%以上とパラキシリレンジアミン40%以下とのジアミン混合物（ここで、%の合計は100%とする）と、炭素数6ないし12の $\alpha$ 、 $\omega$ -直鎖脂肪族二塩基酸、例えば、アジピン酸、セ



（但し、式中、 $R_1$ は炭素数1～3の低級アルキル基、 $R_2$ 、 $R_3$ は水素

原子または炭素数1～3の低級アルキル基である。）

【0010】ポリフェニレンエーテル樹脂は、ホモポリマー、コポリマーまたはグラフトポリマーのいずれでもよい。ポリフェニレンエーテル樹脂として、具体的には、ポリ（2，6ジメチル-1，4-フェニレン）エーテル、ポリ（2，6-ジエチル-1，4-フェニレン）エーテル、ポリ（2，6-ジプロピル-1，4-フェニレン）エーテル、ポリ（2-メチル-6-エチル-1，4-フェニレン）エーテル、ポリ（2-メチル-6-プロピル-1，4-フェニレン）エーテル等が例示できるが、特にポリ（2，6ジメチル-1，4-フェニレン）エーテル、2，6ジメチルフェノール／2，3，6-トリメチルフェノール共重合体、およびこれらにスチレンをグラフト重合したグラフト共重合体が好ましい。本発明で用いられる変性ポリフェニレンエーテル樹脂は、ポリフェニレンエーテル樹脂に不飽和脂肪族カルボン酸もしくはその酸無水物を反応させて得られるものである。

【0011】不飽和脂肪族カルボン酸の酸無水物を使用する場合には、無触媒下に、前記酸無水物とポリフェニレンエーテル樹脂とを熔融混合状態で反応させることにより、変性ポリフェニレンエーテル樹脂を得ることができる。この場合、熔融混合する方法としては、ニーダー、バンバリーミキサー、押出機等を使用することができる。不飽和脂肪族カルボン酸の酸無水物としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸等が例示でき、この中でも無水マレイン酸が特に好ましい。

【0012】ポリフェニレンエーテル樹脂の変性に用いられる前記カルボン酸または、その酸無水物の使用割合

バシン酸、スベリン酸、ウンデカン酸、ドデカン二酸との縮重合反応によって合成されるポリアミド樹脂である。上記 $\alpha$ 、 $\omega$ -直鎖脂肪族二塩基酸としては、得られる成形物の性能のバランスを考慮すると、アジピン酸、セバシン酸が特に好適である。

【0007】ポリアミド樹脂として、MXナイロンを使用する場合、MXナイロンにポリアミド66を配合すると、MXナイロンの成形性、即ち成形時のサイクル時間を短縮できる効果がある。本発明で用いられるポリアミド66の配合割合はMXナイロン 60～99重量部に対し40～1重量部である。上記配合範囲で、成形性すなわち成形サイクル時間の短縮面の効果が顕著である。

【0008】本発明の樹脂組成物（A）に使用されるポリフェニレンエーテル樹脂としては、下記の一般式で表される構造単位を主鎖に持つものが好ましい。

【0009】

は、ポリフェニレンエーテル樹脂 100重量部に対して、0.01～10重量部、好ましくは0.1～3重量部、特に好ましくは0.1～1重量部である。前記酸無水物の使用割合が、ポリフェニレンエーテル樹脂 100重量部に対して、0.01重量部以下の場合には、ポリフェニレンエーテル樹脂とポリアミド樹脂との相溶性の改善効果が小さく、強靱性のある組成物が得難い、また、10重量部以上の場合には、過剰の酸無水物が熱分解する等の不都合があり、耐熱性の低下や外観不良等実用上の不都合を生じる。又、ポリフェニレンエーテル樹脂の変性に不飽和脂肪族カルボン酸を使用するときは、必要に応じてベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド等のラジカル発生剤を触媒として使用することができる。

【0013】本発明において、ポリアミド樹脂に対する変性ポリフェニレンエーテルの配合割合は、広い範囲で選択することが出来るが、好ましくは、ポリアミド樹脂 50～95重量部に対し、変性ポリフェニレンエーテル樹脂を 50～5重量部、特に好ましくはポリアミド樹脂 60～90重量部に対し、変性ポリフェニレンエーテル樹脂を40～10重量倍配合させた範囲である。変性ポリフェニレンエーテルの配合割合が、上記範囲より少ない場合は耐熱性、吸水性の改良効果が少なく、また上記範囲より多い場合は、成形加工時、熔融樹脂の流動性が低下し、好ましくない。

【0014】本発明で用いられる変性ポリフェニレンエーテル樹脂としては、ポリフェニレンエーテル樹脂とエ

ラストマーからなる組成物を不飽和脂肪族カルボン酸もしくはその酸無水物を反応させたものも使用できる。このエラストマーとしてはA-B-A型の構造を持つ水素添加ブロック共重合体であり、AおよびBはそれぞれ重合体ブロックを示し、中心ブロックBは、共役ジエン系炭化水素化合物、通常はブタジエンの重合体からなり、水素添加することにより、ポリブタジエン中の二重結合が飽和炭化水素に転化されているブロックであり、末端ブロックAはビニル芳香族炭化水素ブロックを示し、好適にはポリスチレンからなるブロックである。末端ブロックAの分子量は、4000~115000、好ましくは5000~80000、一方、中心ブロックBの分子量は、20000~450000、好ましくは、25000~100000である。上記エラストマーを共存させることにより、変性ポリフェニレンエーテル樹脂の製造が容易となり、かつ、本ポリアミド樹脂組成物の耐衝撃性を向上することができる。

【0015】本発明で用いられる繊維状無機フィラー(B)としては、平均繊維径が10 $\mu$ m以下のものであり、ガラス繊維、チタン酸カリウムウイスカ、ホウ酸アルミニウムウイスカもしくは酸化チタンウイスカが好適に用いられる。繊維状無機フィラー(B)の平均繊維径が上記10 $\mu$ mを越えると成形品の面鮮映性が低下し好ましくない。その配合量は、ポリアミド樹脂と変性ポリフェニレンエーテル樹脂からなる樹脂組成物(A)100重量部に対して、繊維状無機フィラー(B)を5~60重量部、好ましくは10~50重量部である。また、繊維状無機フィラー(B)の配合量がポリアミド樹脂と変性ポリフェニレンエーテルからなる樹脂組成物(A)100重量部に対して、上記5重量部未満では、機械的強度、剛性が不十分となり、一方、上記60重量部を越えると成形品の面鮮映性が低下し好ましくない。

【0016】本発明で好適に用いられるガラス繊維は、プラスチック強化用として一般に使用されている平均繊維長1~10mm程度の集束剤で集束されたチョップドストランドあるいは、平均繊維長0.01~1.5mm程度の集束剤で集束されていないアスペクト比の小さなガラス繊維ミルドファイバーを使用することができる。平均繊維径は、10 $\mu$ m以下のものを使用することができるが、好ましくは7 $\mu$ m以下、特に好ましくは2 $\mu$ m以下である。

【0017】本発明で好適に用いられるチタン酸カリウムウイスカは、一般式  $K_2O \cdot nTiO_2$ 、又は  $K_2O \cdot nTiO_2 \cdot 1/2H_2O$  (式中nは2~8の整数を表わす。)で示される短結晶系繊維である。本発明で使用するチタン酸カリウムウイスカの平均繊維径は0.1~5 $\mu$ m、平均繊維長は、1~100 $\mu$ m、かつ平均繊維長/平均繊維径比率(アスペクト比)が10以上のものが適当である。本発明で用いられるホウ酸アルミニウムウイスカは、一般式  $9Al_2O_3 \cdot 3B_2O_3$  または  $2Al_2O_3 \cdot B_2O_3$  の白色針状結晶

である。また本発明で使用するホウ酸アルミニウムウイスカの平均繊維径は3 $\mu$ m以下、平均繊維長は、10~100 $\mu$ m、かつ平均繊維長/平均繊維径比率(アスペクト比)が10以上のものが好ましい。

【0018】本発明で使用する酸化チタンウイスカの平均繊維径は0.1~0.5 $\mu$ m、平均繊維長は、1~20 $\mu$ m、かつ平均繊維長/平均繊維径比率(アスペクト比)が10以上のものが好ましい。本発明で用いられる繊維状無機フィラーは、表面処理をしなくともその配合の効果は認められるが、通常のカップリング剤たとえば、エポキシシラン、アミノシラン、アクリルシラン等のシラン系カップリング剤あるいはチタネート系カップリング剤で表面処理をすると機械的物性が一層向上する。これらの中で、エポキシシラン、アミノシラン系カップリング剤が使用効果が大きく、繊維状無機フィラーに3~5重量%加えて表面処理をしたものが好適である。

【0019】本発明で用いられる粉状無機フィラー(C)としては、平均粒径が10 $\mu$ m以下のものであり、マイカ、タルク、ガラスビーズ、ウォラストナイト、炭酸カルシウム等が好適に用いられる。配合量はポリアミド樹脂と変性ポリフェニレンエーテルからなる樹脂組成物(A)100重量部に対して20~180重量部であり、好ましくは30~150重量部である。粉状無機フィラー(C)の配合量が上記20重量部未満では面鮮映性、および剛性が不十分となり、一方、上記180重量部を越えて配合しても面鮮映性の改良効果は得られないばかりか、流動性が低下し、更に比重が高くなり好ましくない。

【0020】粉状無機フィラー(C)として特定粒径のマイカを配合することにより、本組成物の剛性、そり特性、および表面鮮映性が著しく改良される。本発明で使用されるマイカとして、白雲母、金雲母、黒雲母等が例示できるが、特にこれらに限定されるものではない。上記マイカの平均粒子径は10 $\mu$ m以下、好ましくは6 $\mu$ m以下が適当である。マイカの平均粒子径が10 $\mu$ mより大きい場合は表面平滑性の優れたものを得ることができない。マイカはアクリル樹脂、スチレン樹脂、エポキシ樹脂、ポリビニルアルコールあるいはウレタン樹脂等の樹脂バインダーで塊状にしたものも使用できる。また、マイカを予めシランカップリング剤やチタネートカップリング剤等の表面処理剤で表面処理を行っていてもよい。

【0021】粉状無機フィラー(C)として使用可能なタルクは平均粒径10 $\mu$ m以下のものが好ましい。本組成物にタルクを配合することにより、剛性が向上し、かつ面鮮映性が著しく改良される。タルクの平均粒径が上記10 $\mu$ mを超えると面鮮映性が低下する。

【0022】粉状無機フィラー(C)として使用可能なウォラストナイトは平均粒径10 $\mu$ m以下、好ましくは

10

30

40

50

5  $\mu\text{m}$ 以下が適当である。ウォラストナイトを配合することにより、特に剛性と面鮮映性が改良される。ウォラストナイトの平均粒径が10  $\mu\text{m}$ より大きいと成形品の表面鮮映性が著しく低下する。粉状無機フィラー (C) として使用可能な炭酸カルシウムは平均粒径10  $\mu\text{m}$ 以下のものが好ましい。本組成物中に炭酸カルシウムを配合することにより、成形品表面の鮮映性が著しく改良される。炭酸カルシウムの平均粒径が上記10  $\mu\text{m}$ を越えると面鮮映性が低下する。

【0023】本発明に用いられる粉状無機フィラー

(C) は、表面処理をしなくともその配合の効果は認められるが、通常のカップリング剤たとえば、エポキシシラン、アミノシラン、アクリルシラン等のシラン系カップリング剤あるいはチタネート系カップリング剤で表面処理をすると機械的物性が一層向上する。これらの中で、エポキシシラン、アミノシラン系カップリング剤が使用効果が大きく、粉状無機フィラーに対し0.3~5重量%加えて表面処理をしたものが好適である。

【0024】本発明で使用するエポキシ樹脂 (D) として、グリシジルエーテル型、グリシジルエステル型、グリシジリアミン型、脂環式、又は複素環式エポキシ樹脂等が例示できるが、上記エポキシ樹脂を少なくとも1種以上含む混合エポキシ樹脂を使用することもできる。本発明におけるグリシジルエーテル型エポキシ樹脂としては、エピクロロヒドリンとビスフェノールAから製造されるもの、エピクロロヒドリンとビスフェノールFから製造されるもの、ノボラック樹脂にエピクロロヒドリンを反応させたフェノールノボラック型エポキシ樹脂、又は、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、エピクロロヒドリンとテトラプロモビスフェノールAから誘導されるいわゆる臭素化エポキシ樹脂が例示される。グリシジリアミン型エポキシ樹脂としては、エピクロロヒドリンとアニリン、ジアミノジフェニルメタン、p-アミノフェノール、メタキシリレンジアミン、又は1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキササンから製造されるエポキシ樹脂が例示される。

【0025】グリシジルエステル型エポキシ樹脂としてはエピクロロヒドリンとフタル酸、テトラヒドロフタル酸、p-オキシ安息香酸、又はダイマー酸から製造されるエポキシ樹脂が例示される。脂環式エポキシ樹脂としては、シクロヘキセンオキシサイド基、トリシクロデセンオキシサイド基、又はシクロペンテンオキシサイド基を有する化合物が例示される。更に、複素環式エポキシ樹脂としては、エピクロロヒドリンとヒダントイン、あるいはイソシアヌル酸から製造されるエポキシ樹脂が例示される。上記エポキシ樹脂のうち好ましいのは使用する塗料にもよるが、グリシジルエーテル型、グリシジルエステル型、及びグリシジリアミン型のエポキシ樹脂である。

【0026】上記エポキシ樹脂 (D) の配合量は、ポリ

アミド樹脂と変性ポリフェニレンエーテル樹脂からなる樹脂組成物 (A) 100重量部に対し、0.5~6重量部、好ましくは1~4重量部である。エポキシ樹脂

(D) の配合量が上記0.5重量部より少ないと塗装密着性の改良効果が十分に発揮されず、また上記6重量部を越えると成形性、機械的強度および剛性等を損ねることとなり好ましくない。

【0027】本発明で用いられる銅化合物 (E) およびハロゲン化アルカリ (G) はポリアミド樹脂と変性ポリフェニレンエーテル樹脂からなる樹脂組成物に添加することで、その耐熱性が著しく改良される。本発明で用いられる銅化合物としては、塩化銅、臭化銅、フッ化銅、ヨウ化銅、チオシアン酸銅、硝酸銅、酢酸銅、ナフテン酸銅、カプリン酸銅、ラウリン酸銅、ステアリン酸銅、アセチルアセトン銅、酸化銅 (I)、酸化銅 (II) などが例示できる。銅化合物 (E) の添加量は、ポリアミド樹脂と変性ポリフェニレンエーテル樹脂からなる樹脂組成物 (A) 100重量部に対し0.1~6重量部、好ましくは1~4重量部である。銅化合物 (E) の添加量が、上記0.1重量部に満たない場合は、耐熱性改良効果が十分に発揮されない。また、上記6重量部より多く添加しても耐熱性改良効果が飽和するばかりか塗料との密着性が低下するという問題が生じる。本発明で用いられるハロゲン化アルカリ (G) としては、Iaの金属元素とハロゲン元素との化合物であり、ナトリウム、またはカリウムの塩化物、臭化物、ヨウ化物が好適に用いられる。ハロゲン化アルカリ (G) の添加量は、銅化合物 (E) 中の銅100重量部に対して50~300重量部、好ましくは100~200重量部である。ハロゲン化アルカリは、銅化合物との相乗効果によりポリアミド樹脂と変性ポリフェニレンエーテル樹脂からなる樹脂組成物の耐熱性向上に効果がある。ハロゲン化アルカリの添加量が上記50重量部以下では期待される耐熱性の向上が少なく、また上記300重量部より多くても耐熱性がより改良されることはない。

【0028】本発明で用いられる粉末状フェノール樹脂 (F) としては、平均粒子径が1~800  $\mu\text{m}$ 、好ましくは1~100  $\mu\text{m}$ 、特に好ましくは1~50  $\mu\text{m}$ である。また、粉末状フェノール樹脂 (F) は、メチロール基を含有するものが好ましく、この場合、メチロール基を0.5~10wt%含有するものが好適である。粉末状フェノール樹脂 (F) の平均粒子径が800  $\mu\text{m}$ を越えると機械的強度物性が低下し、1  $\mu\text{m}$ 未満のものも使用は可能であるが現状では製造が困難である。粉末状フェノール樹脂 (F) の配合量は、本発明のポリアミド樹脂と変性ポリフェニレンエーテル樹脂からなる樹脂組成物100重量部に対して0.5~20重量部、好ましくは1~15重量部、特に好ましくは2~10重量部である。粉末状フェノール樹脂 (F) の配合量が上記0.5重量部未満では、耐熱性の改良効果が不十分であり、

また上記 20 重量部を越える場合成形品の面鮮映性が低下し、好ましくない。本発明のポリアミド樹脂と変性ポリフェニレンエーテル樹脂からなる樹脂組成物 (A) においてこの樹脂組成物中のポリアミド樹脂と変性フェニレンエーテル樹脂の合計が 70 重量パーセント以上であれば、他の樹脂、PET、PBT、PC、PPS、AS、ポリオレフィン、エチレンプロピレンゴムなどのポリマーやエラストマーを少なくとも 1 種類以上配合して使用することができる。

【0029】本発明のポリアミド樹脂と変性ポリフェニレンエーテル樹脂からなる樹脂組成物に、更に添加剤、例えば、核剤、可塑剤、離型剤、難燃剤、滑剤、顔料等を配合して使用することもできる。また、樹脂組成物の性能を損なわない範囲でその他の無機充填材または有機充填材を配合して使用することができる。本発明のポリアミド樹脂と変性フェニレンエーテル樹脂組成物は通常の単軸または、二軸押出機を用いて、各構成成分を熔融混練するととができる。

#### 【0030】

【実施例】以下に本発明を実施例により具体的に説明する。なお、実施例中特にことわりのないかぎり、「部」は「重量部」を表す。実施例 1～12 および比較例 1～6 の成形条件は、樹脂温度 280℃、金型温度 130℃、射出圧力 1100 kgf/cm<sup>2</sup> とした。評価は以下の方法によった。

1) 曲げ強度 : ASTM D790

2) 曲げ弾性率 : ASTM D790

3) 成形品表面の像鮮映性 (写像性) : #3000 番で鏡面仕上げした金型を用い 100mm×100mm×3mm の平板を成形し、その表面の鮮映性を測定した。鮮映性は、スガ試験機 (株) 製の写像性測定機 ICM-2DP を用い、光学くし 1.0mm で測定した。測定値の大きいものほど成形品の鮮映性が良好であることを示す。

【0031】4) アルミニウム蒸着品の密着性: 上記 3) 項に記載した形状の成形品を用い、まず、プライマー塗料 (藤倉化成 (株) 製の熱硬化性塗料 BP-50) を約 20μm の厚みになるようスプレー塗布し、130℃で 40 分硬化させた。その上に約 1000Å の膜厚でアルミニウムを真空蒸着した。アルミニウム蒸着品の密着の評価は下記のクロスカット試験による。

クロスカット試験: アルミニウム蒸着面の上からカッターナイフで 1mm 間隔の切り込みを縦、横各 11 本いれ、1mm×1mm の升目を 100 ケ作成した。次に、セロハン粘着テープ (ニチバン (株) 製、商品名: セロテープ CT-18) を升目のうえに貼った後引き剥した。この操作を 2 回繰り返して剥離の有無を観察した。

判定 ○: 剥離なし

×: 剥離あり

5) アルミニウム蒸着品の耐熱性: 上記の方法で得たア

ルミニウム蒸着品を 180℃に設定した熱風循環式恒温槽中に 24 時間放置し、アルミニウム蒸着面の外観変化を観察した。

判定 ○: 変化なし

×: くもりまたは白化発生

#### 【0032】実施例 1

25℃、クロロホルム中で測定した固有粘度 0.45 dl/g のポリフェニレンエーテル (以下、PPE と記すことがある) 45kg に対して無水マレイン酸 25g を加え、スーパーミキサーで 3 分間混合した後、二軸押出機により加熱溶融下に混練し、無水マレイン酸変性 PPE を得た (以下、変性 PPE と記すことがある)。変性 PPE 20 部とメタキシリレンジアミンとアジピン酸とからの重縮合によって得られた数平均分子量 16,000 のポリメタキシリレンジアミド (以下、ナイロン MXD6 と記す) 80 部、チタン酸カリウムウィスカ (大塚化学 (株) 製、商品名: ティスモ D102) 20 部、炭酸カルシウム 50 部 (平均粒径 2μm)、エポキシ樹脂 (油化シェルエポキシ (株) 製、商品名: エピコート 517) 1.5 部および酸化銅 (I) 0.15 部をタンブラーでドライブレンドした後 285℃に設定した押出機にて熔融混練し樹脂組成物を得た。配合組成を表 1 にまとめて示す。得られた樹脂組成物を射出成形機にてテストピースを成形した。評価結果を表 1 に示す。

#### 【0033】実施例 2

PPE 46kg に対してエラストマー成分としてポリスチレン、エチレン、ブチレン型のブロック共重合体 (シェル化学製、商品名: クレイトン G1650) を 4kg、および無水マレイン酸 25g を加え、スーパーミキサーで 3 分間混合した後、二軸押出機により加熱溶融下に混練し、ゴム含有の無水マレイン酸変性 PPE (以下、エラストマー含有変性 PPE と呼ぶことがある) を得た。エラストマー含有変性 PPE 20 部とメタキシリレンジアミンとアジピン酸とからの重縮合によって得られた数平均分子量 16,000 のナイロン MXD6 80 部、チタン酸カリウムウィスカ (大塚化学 (株) 製、商品名: ティスモ D102) 20 部、炭酸カルシウム 50 部 (平均粒径 2μm)、エポキシ樹脂 (東都化成 (株) 製、商品名: エポトート YD-5013) 1.5 部、酸化銅 (I) 0.15 部および粉末状フェノール樹脂 (鐘紡 (株) 製、商品名: ベルパール R-800) 6 部をタンブラーでドライブレンドした後 285℃に設定した押出機にて熔融混練し樹脂組成物を得た。配合組成を表 1 にまとめて示す。得られた樹脂組成物を射出成形機にてテストピースを成形した。評価結果を表 1 に示す。

#### 【0034】実施例 3

粉状無機フィラー (C) として、炭酸カルシウムの代わりにウォラストナイト (NYCO 社製、商品名: ウォラストカップ 10M-110012) を 50 部用い、粉末



状フェノール樹脂を使用しなかった他は実施例2と同様にして樹脂組成物を得た。配合組成を表1に示す。得られた樹脂組成物を射出成形機にてテストピースを成形した。評価結果を表1に示す。

#### 【0035】実施例4

粉状無機フィラー(C)として、ウォラストナイトの代わりにマイカ(白雲母、平均粒径 $6\mu\text{m}$ )10部、炭酸カルシウム(平均粒径 $2\mu\text{m}$ )20部及びタルク(平均粒径 $1.5\mu\text{m}$ )20部用いた他は実施例3と同様にして樹脂組成物を得た。配合組成を表1に示す。得られた樹脂組成物を射出成形機にてテストピースを成形した。評価結果を表1に示す。

#### 【0036】実施例5

粉状無機フィラー(C)として、チタン酸カリウムウイスカの代わりに酸化チタンウイスカ(石原産業(株)製、商品名:FTL-200(S))20部を用い、粉状無機フィラー(C)として、ウォラストナイトの代わりにマイカ(白雲母、平均粒径 $6\mu\text{m}$ )10部、炭酸カルシウム(平均粒径 $2\mu\text{m}$ )20部及びタルク(平均粒径 $1.5\mu\text{m}$ )20部用いた他は実施例3と同様にして樹脂組成物を得た。配合組成を表2にまとめて示す。得られた樹脂組成物を射出成形機にてテストピースを成形した。評価結果を表2に示す。

#### 【0037】実施例6

繊維状無機フィラー(B)としてホウ酸アルミニウムウイスカ(四国化成工業(株)製、商品名:アルボレックスS1)20部、無機フィラー(C)としてマイカ(白雲母、平均粒径 $6\mu\text{m}$ )10部、炭酸カルシウム(平均粒径 $2\mu\text{m}$ )30部及びタルク(平均粒径 $1.5\mu\text{m}$ )10部を用いた他は実施例3と同様にして樹脂組成物を得た。配合組成を表2にまとめて示す。得られた樹脂組成物を射出成形機にてテストピースを成形した。評価結果を表2にまとめて示す。

#### 【0038】実施例7

繊維状無機フィラー(B)としてガラス繊維(旭ファイバーグラス(株)製チョップドストランド、CS03J AFT-2、平均繊維径 $10\mu\text{m}$ )7部および、チタン酸カリウムウイスカ(大塚化学(株)製、商品名:ティスモD102)13部を用い、無機フィラー(C)としてマイカ(白雲母、平均粒径 $6\mu\text{m}$ )10部、炭酸カルシウム(平均粒径 $2\mu\text{m}$ )30部及びタルク(平均粒径 $1.5\mu\text{m}$ )10部を用いた他は実施例3と同様にして樹脂組成物を得た。配合組成を表2にまとめて示す。得られた樹脂組成物を射出成形機にてテストピースを成形した。評価結果を表2に示す。

#### 【0039】実施例8

繊維状無機フィラー(B)としてガラス繊維(日本無機(株)製、商品名:E-FMW-800、平均繊維径 $0.8\mu\text{m}$ 、アミノシラン処理品)30部を用い、粉末状フェノール樹脂を使用しなかった他は実施例2と同様

にして樹脂組成物を得た。配合組成を表2に示す。得られた樹脂組成物を射出成形機にてテストピースを成形した。評価結果を表2に示す。

#### 【0040】実施例9

ポリアミド66(東レ(株)製、商品名:アミランCM3001N)を配合し、粉末状フェノール樹脂を使用しなかった他は実施例2と同様にして樹脂組成物を得た。配合組成を表3にまとめて示す。得られた樹脂組成物を射出成形機にてテストピースを成形した。評価結果を表3に示す。

#### 【0041】実施例10

繊維状無機フィラー(B)として、チタン酸カリウムウイスカ(大塚化学(株)製、商品名:ティスモD102)30部を用い、無機フィラー(C)として更にマイカ(白雲母、平均粒径 $6\mu\text{m}$ )およびウォラストナイト(NYCO社製、商品名:ウォラストカップ10M-110012)を用いた他は実施例9と同様にして樹脂組成物を得た。配合組成を表3にまとめて示す。得られた樹脂組成物を射出成形機にてテストピースを成形した。評価結果を表3に示す。

#### 【0042】実施例11

銅化合物としてヨウ化銅0.2部およびヨウ化カリウム0.2部を配合した他は、実施例2と同様にして樹脂組成物を得た。配合組成を表3にまとめて示す。得られた樹脂組成物を射出成形機にてテストピースを成形した。評価結果を表3に示す。

#### 【0043】実施例12

エラストマー含有変性PPE 20部とメタキシリレンジアミンおよびパラキシリレンジアミンの混合ジアミン(混合ジアミン中のパラキシリレンジアミンの割合が30%)とアジピン酸とからの重縮合によって得られた数平均分子量20,000のメタキシリレンジアミドとパラキシリレンジアミド共重合体(以下、ナイロンPMXD6と記す)80部、実施例7で使用したと同様のガラス繊維7部、チタン酸カリウムウイスカ(大塚化学(株)製、商品名:ティスモD102)20部、炭酸カルシウム50部(平均粒径 $2\mu\text{m}$ )、エポキシ樹脂(東都化成(株)製、商品名:エポトートYD-5013)1.5部および酸化銅(I) 0.15部をタンブラーでドライブレンドした後290℃に設定した押出機にて熔融混練し樹脂組成物を得た。配合組成を表3にまとめて示す。得られた樹脂組成物を射出成形機にてテストピースを成形した。評価結果を表3に示す。

#### 【0044】比較例1~6

上記実施例いで使用したと同様の樹脂、及びフィラーを使用して表4~5に示した配合組成により、実施例2と同様にして樹脂組成物を得た。使用した原料は、実施例1~12で用いたものと同じのものを用いた。評価結果を表4~5に示した。

#### 【0045】

【発明の効果】本発明のポリアミド樹脂組成物は、耐熱性、高温雰囲気下での剛性、成形品表面の像鮮映性、アルミニウム蒸着性等に優れた成形用ポリアミド樹脂組成

物であり、特に自動車などのランプリフレクター用途に適した材料である。

【 0 0 4 6 】

【表 1】

実施例番号	1	2	3	4
成分配合割合 (重量部)				
ナイロンMXD6	80	80	80	80
変性PPE	20	—	—	—
エラストマー含有変性PPE	—	20	20	20
エポキシ樹脂	1.5	1.5	1.5	1.5
チタン酸カリウムウイスカ	20	20	20	20
マイカ	—	—	—	10
炭酸カルシウム	50	50	—	20
ウォラストナイト	—	—	50	—
タルク	—	—	—	20
酸化銅 (1)	0.15	0.15	0.15	0.15
粉末状フェノール樹脂	—	6.0	—	—
荷重たわみ温度 (°C)	195	195	200	205
曲げ強度 (kgf/cm <sup>2</sup> ) 測定温度 : 23°C	1550	1500	1600	1540
曲げ弾性率 (10 kgf/cm <sup>2</sup> ) 測定温度 : 23 °C 測定温度 : 120 °C	103 28	100 25	115 33	110 30
写像性 (%)	90	90	65	80
アルミニウム蒸着品の耐熱性	○	○	○	○
アルミニウム蒸着品の密着性	○	○	○	○

【 0 0 4 7 】



【表 2】

実施例番号	5	6	7	8
成分配合割合 (重量部)				
ナイロンMD6	80	80	80	80
エラストマー含有変性PPE	20	20	20	20
エポキシ樹脂	1.5	1.5	1.5	1.5
ガラス繊維 ( 10 $\mu$ m $\phi$ )	—	—	7	—
ガラス繊維 ( 0.8 $\mu$ m $\phi$ )	—	—	—	30
チタン酸カリウムウイスカ	—	—	13	—
酸化チタンウイスカ	20	—	—	—
珪酸アルミニウムウイスカ	—	20	—	—
マイカ	10	10	10	—
炭酸カルシウム	20	30	30	50
ウォラストナイト	—	—	—	—
タルク	20	10	10	—
酸化銅 ( I )	0.15	0.15	0.15	0.15
荷重たわみ温度 ( $^{\circ}$ C )	205	205	210	210
曲げ強度 ( kgf/cm <sup>2</sup> ) 測定温度 : 23 $^{\circ}$ C	1500	1600	1500	1700
曲げ弾性率 ( 10 kgf/cm <sup>2</sup> ) 測定温度 : 23 $^{\circ}$ C 測定温度 : 120 $^{\circ}$ C	107 28	130 40	110 32	125 40
写像性 ( % )	85	80	55	80
7 $\mu$ mニッケル蒸着品の耐熱性	○	○	○	○
7 $\mu$ mニッケル蒸着品の密着性	○	○	○	○

【 0 0 4 8 】

【表 3】

実施例番号	9	10	11	12
成分配合割合 (重量部)				
ナイロンMXD6	70	70	80	—
ナイロン66	10	10	—	—
ナイロンPMXD6	—	—	—	80
エラストマー含有変性PPE	20	20	20	20
エポキシ樹脂	1.5	1.5	1.5	1.5
ガラス繊維 ( 10 $\mu$ m $\phi$ )	—	—	—	7
チン酸カリウムビスカ	20	30	20	20
マイカ	—	10	—	—
炭酸カルシウム	50	50	50	50
ウォラストナイト	—	10	—	—
酸化銅 ( I )	0.15	0.15	—	0.15
ヨウ化銅	—	—	0.2	—
ヨウ化カリウム	—	—	0.2	—
荷重たわみ温度 (°C)	195	205	195	240
曲げ強度 (kgf/cm <sup>2</sup> ) 測定温度 : 23°C	1400	1540	1400	1500
曲げ弾性率 (10 kgf/cm <sup>2</sup> ) 測定温度 : 23 °C 測定温度 : 120 °C	95 25	140 45	95 28	105 33
写像性 (%)	85	60	90	90
7 $\mu$ mニーム蒸着品の耐熱性	○	○	○	○
7 $\mu$ mニーム蒸着品の密着性	○	○	○	○

【 0 0 4 9 】

【表 4】

比較例番号	1	2	3
成分配合割合 (重量部)			
ナイロンMXD6	80	80	100
ナイロン66	—	—	—
エラストマー含有変性PPE	20	20	—
エポキシ樹脂	1.5	1.5	1.5
チタン酸カルシウム	—	50	20
炭酸カルシウム	70	—	50
酸化銅 (I)	0.15	0.15	0.15
荷重たわみ温度 (°C)	180	220	195
曲げ強度 (kgf/cm <sup>2</sup> ) 測定温度: 23°C	1200	2550	1550
曲げ弾性率 (10 kgf/cm <sup>2</sup> ) 測定温度: 23 °C 測定温度: 120 °C	80 15	160 45	105 12
写像性 (%)	93	35	90
フタニウム蒸着品の耐熱性	○	○	○
フタニウム蒸着品の密着性	○	○	○

【表 5】

比較例番号	4	5	6
成分配合割合 (重量部)			
ナイロンMXD6	80	80	70
ナイロンPMXD6	—	—	10
1517-含有変性PPE	20	20	20
エポキシ樹脂	—	1.5	1.5
チタン酸カリウムウイスカ	20	20	20
マイカ	—	—	50
炭酸カルシウム	50	50	100
ウォラストナイト	—	—	—
タルク	—	—	50
酸化銅 (I)	0.15	—	0.15
荷重たわみ温度 (°C)	185	185	220
曲げ強度 (kgf/cm <sup>2</sup> ) 測定温度 : 23°C	1500	1500	1500
曲げ弾性率 (10 kgf/cm <sup>2</sup> ) 測定温度 : 23 °C 測定温度 : 120 °C	103 28	103 28	190 50
写像性 (%)	90	90	20
7μmニーム蒸着品の耐熱性	○	×	○
7μmニーム蒸着品の密着性	×	○	×

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>4</sup>

C 0 8 L 71/12

識別記号

L Q N

L Q P

庁内整理番号

9167-4 J

9167-4 J

F I

技術表示箇所

// (C 0 8 L 77/00

61:06

63:00)